第 30 卷 第 5 期 | 材 料 研 究 学 报 | Vol. 30 No. 5
2016 年 5 月 | CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH | May 2016

交联聚苯乙烯/云母复合材料抗紫外老化性能研究

付红梅[1] 朱光明[1] 刘文元[2] 李 琳[2] 柯昌凤[2] 陈昌华[2]

1. 西北工业大学应用化学系 西安 710129
2. 西北核技术研究所 西安 710024

摘 要 通过紫外加速老化试验研究交联聚苯乙烯(CLPS)和CLPS/云母复合材料的抗紫外老化性能。从力学、分子结构及耐热性能等方面探讨云母对CLPS抗紫外老化性能的影响。结果表明, 随着辐照时间的延长, CLPS和CLPS/云母复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度均呈下降趋势, CLPS/云母复合材料力学性能的保持率基本都高于CLPS, 并且云母含量越大力学性能保持率越高。与CLPS/云母复合材料相比, CLPS在紫外辐照18 d后红外谱图出现明显的C=O吸收峰。热重分析表明, 紫外老化后CLPS/云母复合材料的热稳定性能优于CLPS。研究结果证明掺杂云母对交联聚苯乙烯抗紫外老化性能有明显的提高。

关键词 复合材料, 交联聚苯乙烯, 云母, 抗紫外老化性能

分类号 TB332 文章编号 1005-3093(2016)05-0336-07

Performance of Ultraviolet Aging Resistance of Cross-linked Polystyrene/Mica Composites

FU Hongmei[1] ZHU Guangming[1*] LIU Wenyuan[2] LI Lin[2]
KE Changfeng[2] CHEN Changhua[2]

1. Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi' an 710129, China
2. Northwestern Institute of Nuclear Technology, Xi' an 710024, China

Manuscript received July 20, 2015; in revised form November 3, 2015.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: 15029900012, E-mail: gmzhu@nwpu.edu.cn

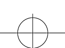
ABSTRACT The UV aging resistance of the cross-linked polystyrene(CLPS) and CLPS /mica composites were comparatively studied. The results showed that the tensile strength and impact strength of the CLPS and the CLPS/mica composites decreased with the increasing irradiation time, but the retention rate of the tensile strength and impact strength of the CLPS/mica composites were substantially higher than that of CLPS, the higher mica content, the higher retention ratio. Infrared analysis showed that the CLPS had significant C=O absorption peaks in IR spectrum after irradiation for 18 days. Thermal gravimetric analysis showed that the thermal property of the CLPS/mica were better than the pure CLPS after UV aging. It was proved that mica could improve UV aging properties of the cross-linked polystyrene.

KEY WORDS composite, cross-linked polystyrene, mica , ultraviolet aging resistance

透明交联聚苯乙烯(cross-linked polystyrene, 简称CLPS)塑料是一种热固性树脂。由于具有优秀的介电性能、耐高压击穿性能、高抗辐射能力、高模量和尺寸稳定性等特点, 交联聚苯乙烯块状材料在微波窗口、导弹天线罩、制导系统、声纳转换器、高频电路基板、雷达天线罩以及军用通信卫星天线窗口等领域具有广泛的应用需求。本研究组已研制出多种尺度交联聚苯乙烯块体材料, 并在大型脉冲功率装置中获得了实际应用[1-4]。

紫外辐照是材料在使用过程不可避免的环境条件之一, 由紫外辐照引起的高分子材料的老化问题关系到材料的使用安全, 在紫外辐照的过程中, 高分子吸收光子被激活后产生的自由基与环境中的氧发生化学作用生成羰基等, 导致高分子材料综合性能严重损失甚至报废[5], 因此抗紫外老化性能是高分

2015年7月20日收到初稿; 2015年11月3日收到修改稿。
本文联系人: 朱光明, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.414



子材料在使用过程中必须考虑的一项重要指标。CLPS暴露于自然环境中或受到高压放电产生的紫外线照射时, 可能会出现变黄、力学性能下降等老化现象, 使其寿命缩短。因此, 探究CLPS紫外老化机理并采取有效措施提高其抗紫外老化性能具有重要的研究价值和实际意义[6, 7]。

云母是一种层状硅酸盐材料, 具有优异的抗紫外老化性能[8, 9], 但目前尚未发现采用云母提高CLPS抗紫外老化性能的研究报道。本实验采用云母为填料, 通过本体聚合制备了交联聚苯乙烯云母复合材料。通过人工加速老化的方法对比研究了CLPS和CLPS/云母复合材料的抗紫外老化性能, 以红外光谱(FTIR)表征老化前后样品的结构, 以紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)表征样品的吸光性能。并通过测试不同紫外老化时间后材料的力学性能和热性能的变化研究了云母对交联聚苯乙烯抗紫外老化性能的影响。

1 实验方法

1.1 主要原料

苯乙烯(St): 分析纯, 天津化学试剂厂; 二乙烯基苯(DVB): 工业级, 上海盛众精细化工有限公司; 微晶白云母: 7-10 μm, 四川鑫炬矿业资源开发股份有限公司; 偶氮二异丁腈(AIBN): 上海试四赫维化工有限公司; γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550): 分析纯, 天津希恩恩生化科技有限公司; 无水乙醇: 分析纯, 天津化学试剂厂。

1.2 试样制备

将云母在102ºC下烘干4h备用。取一定量的KH-550加入到溶剂(无水乙醇-水)中配成1%(质量分数)的溶液, 调pH至4~5左右, 水解10 min后加入一定量的云母, 超声分散10 min。将得到的混合物转入三口烧瓶, 然后在80℃下偶联反应3 h。离心后, 将固体物质在70℃真空干燥24 h, 备用。

将定量的苯乙烯和云母混合超声分散2 min, 加入定量的DVB和AIBN, 继续超声2 min后倒入反应器。在80℃、氮气保护下进行预聚反应, 预聚结束将预聚物倒入模具中, 采取程序升温方式, 进行后固化反应。制备得到云母含量为1%、3%, 7%(质量分数, 下同)的交联聚苯乙烯云母复合材料。

1.3 人工加速紫外老化试验方法

紫外老化实验在耐候老化箱中进行, 实验条件: 温度为(45±5)℃, 湿度为(70±10)%, 紫外光波长为340 nm; 辐照距离(样品与灯管距离)为50 mm。辐照时间分别为3, 6, 12, 18 d, 对每个样品进行性能测试[10, 11]。

1.4 性能表征和测试

红外光谱: 采用Nicolet750型傅里叶变换红外光谱仪对材料的结构进行表征, KBr压片, 扫描分辨率为4 cm^{-1}, 扫描64次取平均值。

紫外可见光谱: 采用UV-340型紫外可见分光光度计对老化前后的试样进行测定, 通过试样对紫外光的吸收率递变性规律来研究试样在老化前后各基团的变化, 扫描范围为200~1000 nm。

热失重分析: 采用SDT-Q600型热重分析仪(TGA)测试样品的热失重曲线, N_2气氛, 升温速率10℃/min, 温度范围50~500℃。

力学性能测试: 采用100D型微机控制电子万能试验机, 按照GB1041-2006测试弯曲强度和拉伸强度; 用1400-1型冲击试验机按照GB1039-1992测试冲击强度。

差热分析: 用Netzsch DSC204 thermaianalyzer差热分析仪在氮气气氛中检测, 升温速率为10℃/min, 温度范围50−500℃。

2 结果与讨论

2.1 CLPS/云母复合材料的力学性能分析

CLPS及CLPS/云母复合材料的力学性能列于表1, 由表1可以看出复合材料的冲击强度和弹性模量随着云母含量的增大先升高后降低, 弹性模量整体上均高于CLPS。随着云母含量的增加, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度呈现逐渐下降的趋势, 当云母含量低时拉伸强度和弯曲下降比较缓慢, 当云母含量超过5%时拉伸强度和弯曲强度下降明显。云母的片层结构和层状结构的堆叠对高分子链的运动产生了阻碍作用, 使得高分子链的移动变得更困难从而降低了复合材料的拉伸强度。介于以上分析发现少量的云母添加到CLPS基体中没有很严重的损失材料的力学性能的基础上, 考察了云母对交联聚苯乙烯抗紫外老化性能的影响。

2.2 紫外老化时间对CLPS和CLPS/云母复合材料力学性能影响

图1为CLPS和CLPS/云母复合材料在不同时间紫外辐照后的拉伸强度保持率。由图可见, 辐照3 d后, CLPS的拉伸强度迅速下降到76.3%, 辐照6 d后, 保持率又出现小幅上升。这种现象可能是由于未交联的部分发生交联反应使其提高[12, 13]。辐照6~12 d, 拉伸强度则继续缓慢下降, 而辐照18 d后, 拉

表1 CLPS和CLPS/云母复合材料力学性能数据表

Table1 data of mechanical properties of CLPS and CLPS/mica composites

	Tensile strength/MPa	Impact strength / $kJ\cdot m^{-2}$	Flexutal strength/MPa	Tensile modulus/MPa
CLPS	54	1.6	81	3266
CLPS/1%mica	52	1.8	77	3347
CLPS/3%mica	48	1.9	71	3780
CLPS/5%mica	42	1.6	68	4157
CLPS/7%mica	35	1.3	63	3842
CLPS/10%mica	26	1.1	59	3621

Note: content of mica in CLPS/mica materials were mass fraction.

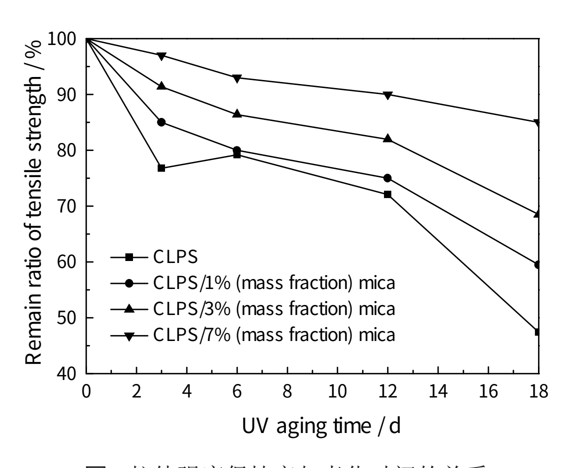


图1 拉伸强度保持率与老化时间的关系

Fig.1 Relationship between tensile strength and UV aging time

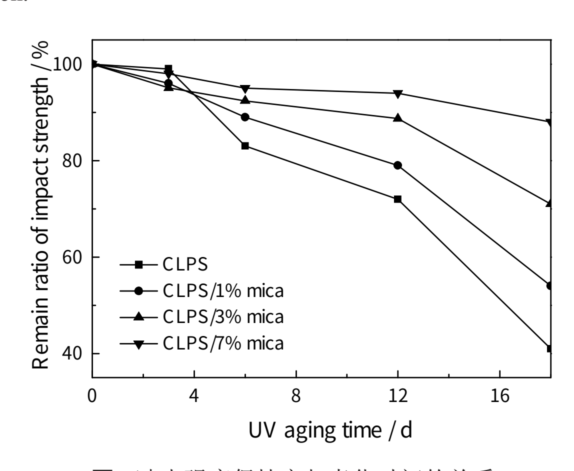


图2 冲击强度保持率与老化时间的关系

Fig.2 Relationship between remain ratio of impact strength and UV aging time

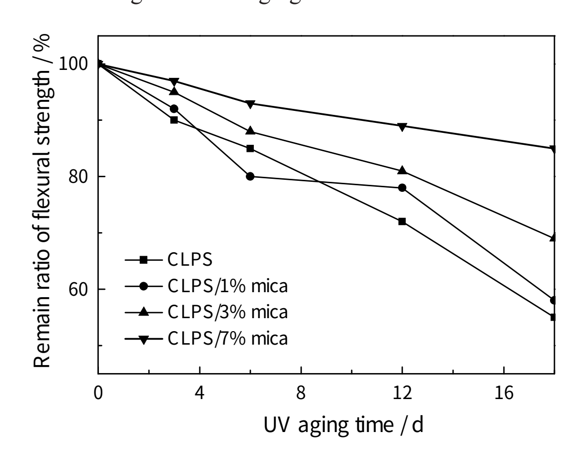


图3 弯曲强度保持率与老化时间的关系

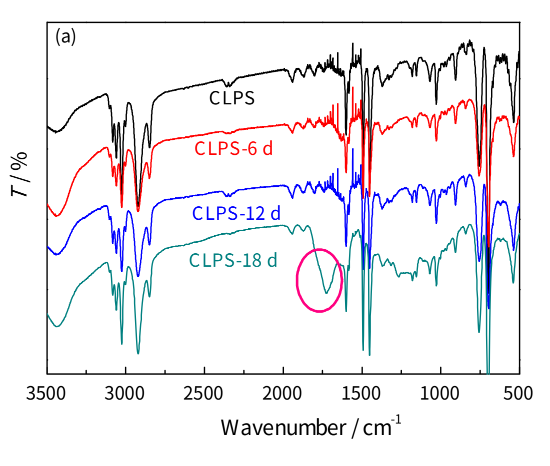
Fig.3 Relationship between remain ratio of flexural strength and UV aging time

伸强度保持率逐渐大幅度降低至47%。在紫外辐照条件下, CLPS力学性能大幅度下降的原因, 可能是由于CLPS分子链断裂、氧化反应严重以及交联过度等原因造成的。CLPS/云母复合材料的拉伸强度保持率始终高于CLPS, 并且拉伸强度保持率随着云母含量的增大而增大。云母含量达到7%时, 拉伸强度下降平缓, 辐照18 d保持率仍可维持在86%。对于交联型的树脂而言, 紫外辐射会使树脂没有交联的部分继续交联同时也会使树脂断链、降解、进而使复合材料的性能有所下降[14, 15]。说明云母分散在CLPS中后, 可以阻止了紫外光对基体的破坏, 在一定程度上延缓了CLPS的老化, 促进了复合材料的抗紫外老化性能的提高。

图2和图3分别显示出不同紫外老化时间对材料的冲击强度和弯曲强度影响变化规律。由图可见, 随着辐照时间的延长, 在辐照的前3 d内, 两者的变化都比较小, 云母的作用不是很显著, CLPS冲击强度保持率和弯曲强度保持率分别为99%和90%。这说明短期的紫外辐照对CLPS的韧性没有明显的影响。随着辐照时间的延长, CLPS的冲击强度和弯曲强度保持率下降的比率明显增大, 辐照18 d后CLPS的冲击强度和弯曲强度保持率分别为41%和48%。在相同的辐照时间下, 随着云母含量的增加, CLPS/云母复合材料的冲击强度和弯曲强度保持率总体呈现增大趋势。由此可见, 云母的添加对冲击强度和弯曲强度下降起到抑制作用, 并且云母含量越大抑制作用越明显。

2.2 红外光谱分析

图4a, b分别是不同紫外辐照时间下CLPS和



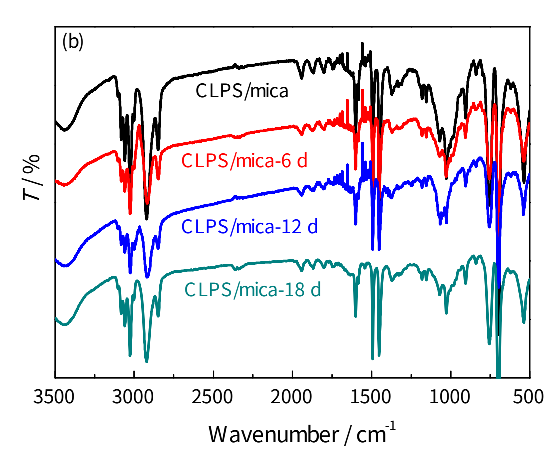


图 4 不同老化时间的红外谱图

Fig.4 FTIR spectra with different UV aging time (a) CLPS, (b) CLPS/mica composites

CLPS/3%复合材料的红外图谱。可以看出图4a中CLPS经过紫外辐照12 d后红外谱图没有明显变化, 辐照18 d后在1722 cm^{-1}附近出现明显的C=O吸收峰[16]。说明紫外辐照18 d后, CLPS发生了光氧化反应, 这也是造成力学性能在18d后出现严重下降的主要原因。而图4b中CLPS/云母复合材料在不同紫外辐照时间红外图谱始终没有明显的变化, 也没有发现明显的C=O的特征吸收峰。由以上分析可知, 云母的加入使CLPS分子得到了很好的保护, 从而提高复合材料的抗紫外老性能。

2.3 紫外可见光谱分析

图5是CLPS和CLPS/云母复合材料的紫外可见吸收光谱, 由图可以看出, 随着波长的增大, CLPS和CLPS/云母复合材料的紫外吸收率都有所下降, 但CLPS/云母复合材料的吸收率较CLPS明显增大。在300~400 nm的紫外光区, CLPS的吸光度很小, CLPS/云母复合材料则有很大的吸光度; 在400~800 nm的可见光区, CLPS几乎无吸收, CLPS/云母复合材料仍有比较高的吸光度, 由此可见云母是很好的紫外光屏蔽剂, 有助于对聚合物基体的紫外屏蔽保护, 从而提高CLPS的抗紫外老化性能。

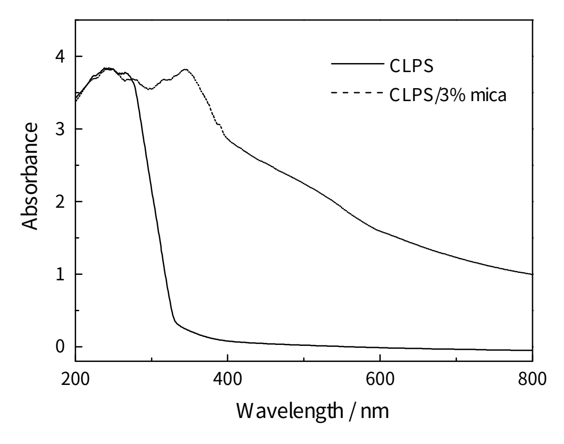


图 5 CLPS和CLPS/3%云母复合材料紫外可见光谱

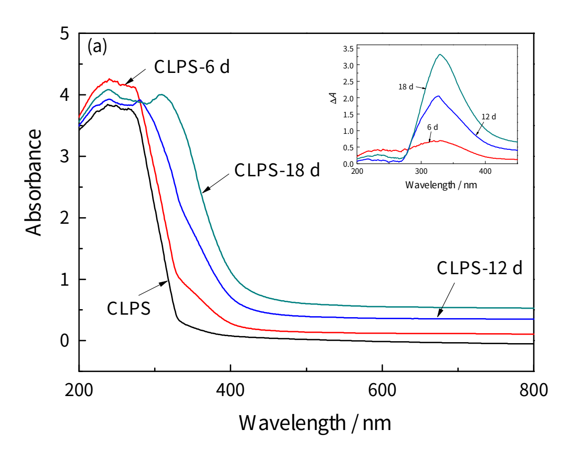
Fig.5 UV- Vis spectraum of CLPS and CLPS/3% mica composites

图6a, b分别是不同紫外辐照时间下CLPS和CLPS/3%云母复合材料的紫外可见吸收光谱图。由图可知, 在200~800 nm紫外可见光区域内, 随着老化时间的延长, CLPS及其复合材料对紫外光的吸光度呈不同程度的增大趋势, 说明CLPS及CLPS/云母复合材料经紫外老化后对紫外可见光的吸收增强, 这是因为CLPS中的少量的未参与交联反应的碳碳双键等发生光化学反应过程中, 产生了的吸收紫外光的基团C=O等, 且老化时间越长, 吸光度越大, 产生的吸收紫外光的基团越多。

对比图6a, b可以发现, CLPS和CLPS/云母复合材料的吸光度变化率有很大的不同(插图为200~450 nm内, 不同老化时间对未老化样品的吸光度增加值ΔA), 随着紫外老化时间的延长, CLPS的吸光度变化值逐渐增大, 最大值可达3.5; 而CLPS/云母复合材料在紫外老化12 d内ΔA很小, 说明交联聚苯乙烯云母复合材料产生的羰基数目很少, 吸收强度并未出现大幅度增加, 这也与红外图谱表征中结果一致。

2.4 热重分析

图7a, b分别为不同紫外老化时间后CLPS和CLPS/云母复合材料热重测试结果。由图可见, CLPS和CLPS/云母复合材料经紫外辐照后初始分解温度都有一定程度的降低, 辐照6 d下降明显, 18 d后又稍微增加, 这可能是由于紫外老化初期树脂断链、降解占主导作用, 随着紫外老化时间的延长, 没有固化的部分继续交联甚至发生了过度交联导致分解温度增大[17]。这也是导致力学性能在18 d损失严重的



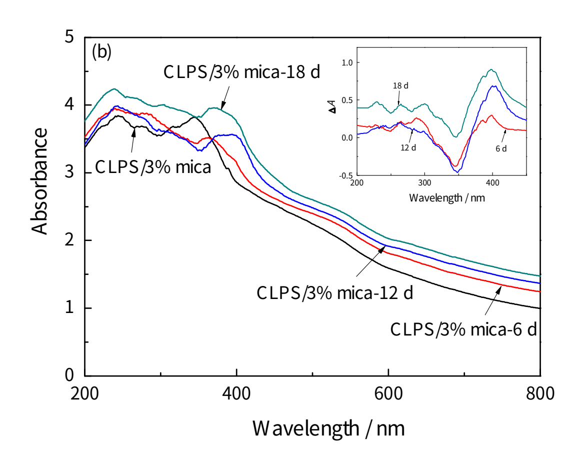
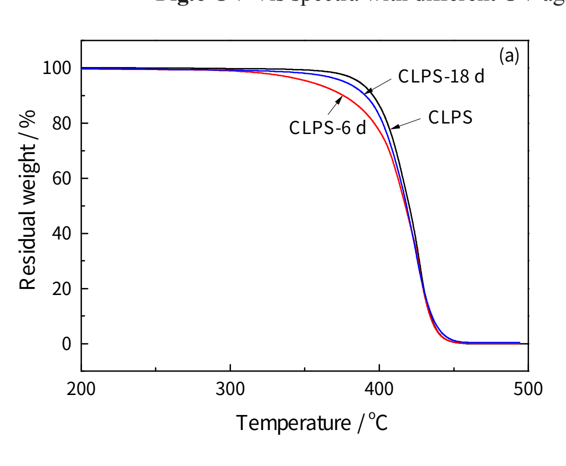


图 **6** 不同辐照时间紫外可见光谱

Fig.6 UV-Vis spectra with different UV aging time (a) CLPS, (b) CLPS/mica composites



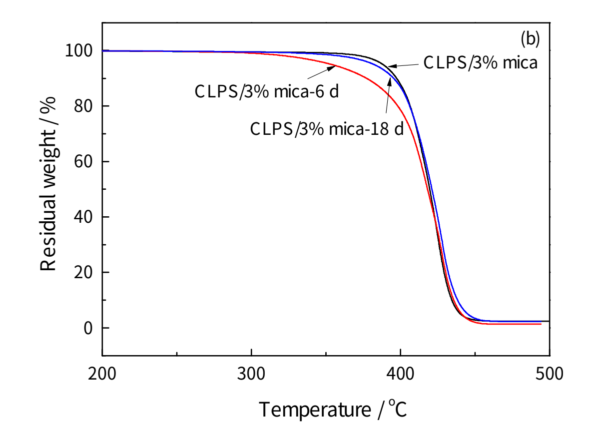


图 **7** 不同老化时间的热重曲线

Fig.7 TG curves with different UV aging time (a) CLPS, (b) CLPS/mica composites

表 2 不同紫外老化时间对 CLPS 和 CLPS/云母复合材料热重性能的影响

Table 2 The effect of UV aging time on thermal properties of CLPS and CLPS/mica composites

	$T_{99\%}$/℃	$T_{50\%}$/℃	$T_{5\%}$/℃
CLPS	359.41	420.09	438.46
CLPS-6 d	299.61	417.48	438.19
CLPS-18 d	319.76	418.3	440.35
CLPS/3% mica	359.38	420.54	440.25
CLPS/3% mica-6 d	302.18	418.12	441.03
CLPS/3% mica-18 d	335.84	420.04	445.05

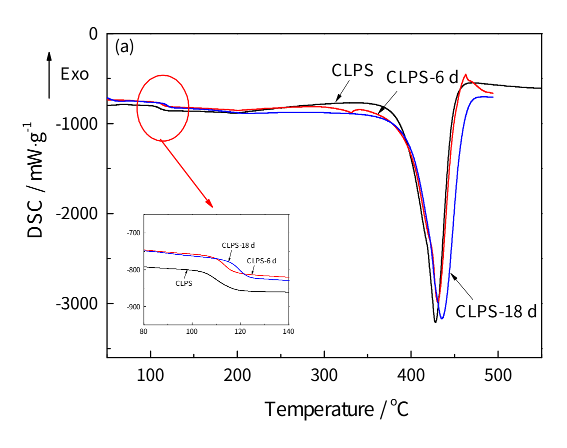
Note: $T_{99\%}$、$T_{50\%}$、$T_{5\%}$ corresponding to the temperature at 99%、50%、5% residual weight.

主要原因之一。

具体分解温度见表 2。对比 CLPS 和 CLPS/云母复合材料的各个分解温度发现, 相同的辐照时间下, CLPS/云母复合材料的 $T_{99\%}$、$T_{50\%}$、$T_{5\%}$ 明显高于 CLPS。主要是因为云母具有良好的紫外屏蔽性能, 它的存在缓解了紫外光对材料的破坏; 最终导致 CLPS/云母复合材料热稳定性仍优于 CLPS。

2.5 紫外老化时间对 CLPS 和 CLPS/3%云母复合材料玻璃化转变温度的影响

图 8a, b 分别为不同老化时间下 CLPS 和 CLPS/云母复合材料 DSC 测试曲线。由图可见, 紫外辐照 6 d 后 CLPS 和 CLPS/云母复合材料的玻璃化转变温度变化幅度较小, 但辐照 18 d 后两种样品的 T_g 峰明显向高温方向移动, 同时熔融峰随着辐照时间逐渐移向高温。这是因为辐照的能量使材料中未交联的部分发生了继续交联反应导致链段运动受更多的限制, 因此增大了链段运动所需的能量。通过对比图 8a 和 8b 可以发现, CLPS/云母复合材料的 T_g 和熔融温度的增幅明显小于 CLPS, 说明云母的加入限制了 CLPS 的过度交联, 维持了基体的韧性, 使复合材料的力学性能优于 CLPS。



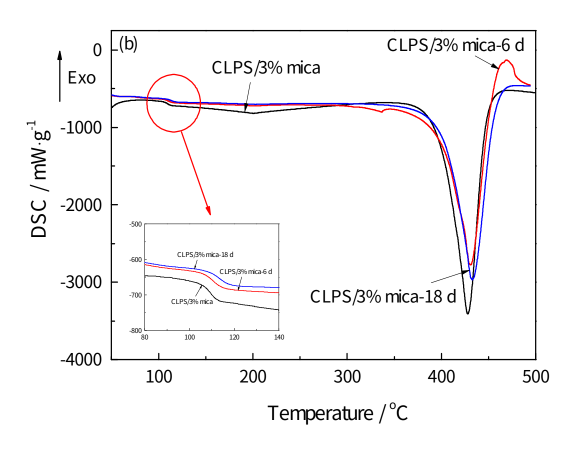


图**8** 不同老化时间DSC曲线

Fig.8 DSC curves with different UV aging time. (a) CLPS, (b) CLPS/mica composites

3 结　论

1. CLPS经紫外辐照后, 可引起分子链的交联、断裂和氧化, 力学性能下降; 而云母对紫外光有屏蔽作用, 可明显提高CLPS的抗紫外老化能力, 云母的加入使CLPS复合材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度下降趋势得到延缓, 并且云母含量越高这种延缓作用越明显。

2. 紫外老化后, CLPS和CLPS/云母复合材料的初始分解温度都有一定程度的降低, CLPS/云母复合材料的热稳定性优于CLPS。

3. 紫外老化使得材料中未交联的部分发生辐照交联反应, 导致CLPS和CLPS/云母复合材料的T_g都呈现逐渐增大的趋势, 并且CLPS的增幅要高于CLPS/云母复合材料。

参 考 文 献

1 C. Chang, M. Zhu, J. Verboncoeur, Enhanced window breakdown dynamics in a nanosecond microwave tail pulse, Applied Physics Letters, **104**(25), 253504-1(2014)

2 C. H.Chen, C.Chang, W. Y.Liu, Improving the microwave window breakdown threshold by using a fluorinated, Journal of Applied Physics, **114**, 163304-1(2013)

3 S. Li, C. Chang, J. G. Wang, Tracking multiple generation and suppression of secondary electrons on improving microwave power capacity, Physics of Plasmas, **20**(12), 123502-1(2013)

4 G. Z. Liu, C. X. Tang, C. Chang, Review of recent theories and experiments for improving high-power microwave window breakdown thresholds, Physics of Plasmas, **18**(5), 055702-1(2011)

5 WANG Jun, QI Li, PENG Jian, LI Lili, Weathering model and prediction of polystyrene color-difference under simulated indoor environment, Plastics, **34**(3), 96(2005)
(王　俊, 祁　黎, 彭　坚, 黎丽丽, 在模拟户内环境下聚苯乙烯颜色变化的老化模型及预估, 塑料, **34**(3), 96(2005))

6 R. P. Singh, P. A. Vishwa, S. S. Solanky, The oxidative degradation of styrenic copolymers: a comparison of photoproducts formation under natural and accelerated conditions, Journal of Applied Polymer Science, **85**, 1676(2002)

7 TANG Xiaodong, YE Guangdou, LI Shouqun, XU Jianjun, Synthesis and characterization of low dielectric crosslinked PS, China Plastic Industry, **3**, 26(2007)
(唐晓东, 叶光斗, 李守群, 徐建军, 低介电常数的合成和表征, 塑料工业, **3**, 26(2007))

8 LIU Hailin, WU Yujiao, YANG Chunping, CHEN Yuling, Study on the anti ultraviolet aging of polypropylene composites reinforced by mica, Guizhou Science, **32**(6), 2989(2014)
(刘海林, 伍玉娇, 杨春萍, 陈雨玲, 云母增强聚丙烯复合材料抗紫外老化性能的研究, 贵州科学, **32**(6), 2989(2014))

9 ZHOU Zhiming, Anti-ultraviolet ageing effect of modified montmorillonite on polypropylene, China Plastic, **14**(11), 81(2000)
(邹志明, 改性蒙脱土对聚丙烯的抗紫外老化作用, 中国塑料, **14**(11), 81(2000))

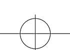
10 GUO Mingying, LI Haibin, ZHANG Hui, PAN Liang, Effect of UV aging on the properties and structures of aromid/epoxy composites, Fiber Composites, **3**(1), 35(2008)
(郭明映, 李海斌, 张　晖, 潘　亮, 紫外老化对芳纶/环氧复合材料性能和结构的影响, 纤维复合材料, **3**(1), 35(2008))

11 J. M. Park, J. W. Kong, D. S. Kim, Non-destructive damage sensing and cure monitoring of carbon fiber/epoxyacrylate composites with UV and thermal curing using electro-micromechanical techniques, Composites Science and Technology, **64**(16), 2565 (2004)

12 ZHOU Jian, YANG Qingqing, LI Ke, XU Yaping, Mechnicalproperties and UV aging resistances of polyamide 6/rare earth oxide composites, Engineering Plastic Application, **9**(41), 101(2013)
(周　健, 杨菁菁, 李　珂, 徐亚平, PA6/稀土氧化物复合材料力学与抗紫外老化性能, 工程塑料应用, **9**(41), 101(2013))

13 QIAO Kun, ZHU Bo, GAO Xueping, XIE Ben, YUAN Hua, WU Yimin, ZHANG Chunlei, Influence of artificial accelerating UV aging on carbon fiber reinforced epoxy composite, Fuctional Materials, **21**, 43(2012)
(乔　琨, 朱　波, 高学平, 谢　奔, 袁　华, 吴益民, 张春雷, 紫外老化对碳纤维增强环氧树脂复合材料的性能研究, 功能材料, **21**, 43(2012))

14 L. Rosu, C. Ciobanu, C. Ciobanu, D. Rosu, E. D. Lon, Effect of



UV radiation on the semi- interpenetrating polymer networks-based on polyurethane and epoxy maleate of bisphenola, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **169**(2), 177 (2005)

15 A. R. Sousa, K. L. E.Amorim, E. S. Medeiros, T. J. A.Melo, M. S. Rabello, The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene, Polymer Degradation and Stability, **91**(7), 1504 (2006)

16 F. Awaja, P. J. Pigram, Surface molecular characterization of different epoxy resin composites subjected to UV accelerated degradation using XPS and ToF-SIMS, Polymer Degradation and Stability, **94**(4), 65(2009)

17 S. C. W. Ricky, Y. H. Chen, H. G. Zhu, Environmental degradation of epoxy-organoclaynanocomposites duo to UV exposure: part Ⅱ residual mechanical properties, Composites Science and Technology, **68**(9), 2149(2008)

